

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 49 383 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 196 49 383.8
⑳ Anmeldetag: 29. 11. 96
㉓ Offenlegungstag: 4. 6. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 220/18

C 09 J 133/08
B 32 B 7/12
// (C08F 220/18,
218:04,212:00,220:42,
212:08,214:06,214:08,
220:04,222:02,220:08,
222:04,222:10,220:28)

DE 196 49 383 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Dames, Burkhardt, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Schumacher, Karl-Heinz, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Barwich, Jürgen, Dr., 67434 Neustadt, DE; Fricke,
Hans-Joachim, 67246 Dirmstein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Kaschierklebstoffe

⑤⑦ Polymerisat aufgebaut aus
5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem
C₂-C₄-Alkylacrylat und mindestens einem C₆- bis C₁₂- Al-
kylacrylat (Monomere a),
5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen
mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, wel-
che, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Grup-
pe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Mo-
nomere b),
0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen
mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe
(Monomere c) und
0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Ver-
bindungen (Monomere d),
wobei die Gewichtsangaben auf das Emulsionspolymeri-
sat bezogen sind.

DE 196 49 383 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymerisate aufgebaut aus

- 5 5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylacrylat und mindestens einem C₆- bis C₁₂-Alkylacrylat (Monomere a),
 5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere b)
 10 0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe (Monomere c) und
 0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d),

wobei die Gewichtsangaben auf das Polymerisat bezogen sind.

- Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Polymerisate als Klebstoffe, insbesondere als Kaschierklebstoffe, d. h. zur Herstellung von Laminaten.

Die Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen als Klebstoffe für die Herstellung von Laminaten, d. h. als Kaschierklebstoffe ist z. B. aus EP-A-6 224 34 oder WO 92/122 13 bekannt.

- An Kaschierklebstoffe werden in der Praxis eine Vielzahl von unterschiedlichen Anforderungen gestellt. Z.B. ist gewünscht, daß Kaschierklebstoffe universell einsetzbar sind, d. h. sie sollen sich gleichermaßen für die Verklebung von unterschiedlichen Polymerfolien, z. B. aus Polyethylen (PE), orientiertem Propylen (OPP), Polyamid (PA) oder Polyethylenterephthalat (PET) miteinander und auch für Verklebung von Polymerfolien mit Papier oder insbesondere auch mit Aluminiumfolien oder metallisierten Polymerfolien eignen.

Die Kaschierklebstoffe sollen zu Substraten eine gute Haftung aufweisen und nach der Kaschierung eine hohe Festigkeit der erhaltenen Laminare (Folienverbunde) bewirken.

- Da die Folienverbunde oft transparent sind, müssen die Kaschierklebstoffe auch frei sein von feinem Koagulat sowie alterungs-, lichtbeständig und schaumarm sein.

Die Verarbeitung in den Kaschieranlagen setzt eine hohe Scherstabilität und gute Fließeigenschaften voraus. Darüberhinaus sind zur Vermeidung von Lösemittelabfällen und -emissionen grundsätzlich wäßrige Systeme gewünscht.

- Insbesondere gewünscht ist eine hohe Sofortfestigkeit der hergestellten Verbunde. Eine hohe Sofortfestigkeit (Schäl-
 30 festigkeit, gemessen unmittelbar nach der Herstellung des Verbundes) bietet den Vorteil, daß der Folienverbund rasch weiterverarbeitet werden kann. Diese Weiterverarbeitung kann die Herstellung eines Tripelverbundes ausgehend vom Zweifachverbund sein oder die weitere Konfektionierung des Verbundes (Schneiden, Stanzen, Falten, Siegeln).

Die bisher bekannten wäßrigen Polymerdispersionen erfüllen die an Kaschierklebstoffe gestellten Anforderungen noch nicht in ausreichendem Maße. Insbesondere ist die Sofortfestigkeit der Folienverbunde zu niedrig.

- Demgemäß wurde das oben definierte Polymerisat und die Verwendung des Polymerisats bzw. der wäßrigen Dispersion des Polymerisats als Klebstoff für die Herstellung von Laminaten, d. h. als Kaschierklebstoff gefunden.

Das erfindungsgemäße Polymerisat ist aus den eingangs definierten Monomeren a) bis d) aufgebaut.

Bei den Monomeren a) handelt es sich um ein Gemisch aus mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylacrylat und mindestens einem C₆-C₁₂ Alkylacrylat.

- Als C₂- bis C₄-Alkylacrylat ist insbesondere n-Butylacrylat und Ethylacrylat zu nennen. Besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat.

Als C₆- bis C₁₂-Alkylacrylat kommen z. B. n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl- oder Dodecylacrylat in Betracht. Bevorzugt sind C₈-Alkylacrylate, insbesondere 2-Ethylhexylacrylat.

- Der Anteil des C₂- bis C₄-Alkylacrylats beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 75 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% und der Anteil der C₆-C₁₂ Alkylacrylate beträgt vorzugsweise 90 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 80 und ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf die Gesamtmenge der Monomeren a) bezogen sind.

Monomere a) haben eine Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C.

- Bei Monomeren b) handelt es sich um Monomere, welche neben der ethylenisch ungesättigten Gruppe keine weitere funktionelle Gruppe, d. h. keine Hydroxy-, Säure-, Säureanhydrid-, Nitro-, oder primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder Epoxygruppen enthalten. Monomere b), d. h. die Homopolymere der Monomeren b), haben eine Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, vorzugsweise oberhalb 15°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z. B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

- Als Monomere b) zu nennen sind z. B. C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylhalogenide, sofern sie die oben angegebene Glasübergangstemperatur haben.

Geeignete (Meth)acrylsäurealkylester sind insbesondere Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat und tertiär-Butylacrylat.

- Bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat und Butylmethacrylat.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versäurevi-
 nylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α- und p-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

- Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Monomere c) sind z. B. ethylenisch ungesättigte Monomere mit Carbonsäuregruppen wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Säureanhydride oder Halbesten, wie Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure- bzw. Fumar-

säurehaltiger im Polymer enthalten sein. Monomere mit Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppen sind keine zwingenden Bestandteile des erfindungsgemäßen Polymerisats.

Weitere Monomere d) können beliebiger Art sein. Bevorzugt genannt seien z. B. C₁- bis C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate oder unter Monomere b) aufgeführte Monomere mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C.

Das erfindungsgemäße Polymerisat besteht vorzugsweise aus

65 bis 95 Gew.-% Monomere a)

5 bis 25 Gew.-% Monomere b)

0 bis 10 Gew.-% Monomere c)

0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

und besonders bevorzugt aus

65 bis 92,5 Gew.-% Monomere a)

5 bis 25 Gew.-% Monomere b)

2,5 bis 10 Gew.-% Monomere c)

0 bis 10 Gew.-% Monomere d)

Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetric (s. z. B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt bevorzugt unter 60°C, insbesondere beträgt sie -50 bis +60°C, besonders bevorzugt -30 bis +40°C und ganz besonders bevorzugt -30 bis +20°C.

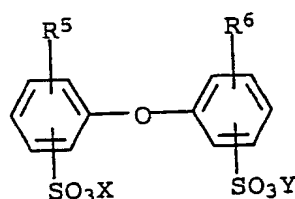
Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Die Herstellung kann jedoch z. B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständliche müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanyl® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxodischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroper-

oxid.

Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-, Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

5 Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren 10 Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen-(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die 15 Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wäßrigen Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

20 Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethanol, Mercapto- 25 propyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren betragen. Im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung ist die Mitverwendung eines Reglers weniger bevorzugt. Die Regler enthalten keine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe. Die Regler bewirken einen Abbruch der Polymerisationskette und werden daher endständig an die Polymerketten gebunden.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als 35 auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße 40 eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt. 45

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95%, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

55 Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung. 60

Das erfindungsgemäße Polymerisat kann als Klebstoff, z. B. Haftklebstoffe verwendet werden. Bevorzugt wird das Polymerisat in Form seiner wäßrigen Dispersion verwendet.

65 Die erfindungsgemäße Dispersion eignet sich insbesondere als Kaschierklebstoff zum Verkleben von großflächigen Substraten, d. h. zur Herstellung von Laminaten.

Der Dispersion kann für die Verwendung als Klebstoff, insbesondere Kaschierklebstoff weitere übliche Zusatzstoffe, z. B. Netzmittel, Verdicker, Schutzkolloide, Lichtschutz-Stabilisatoren, Biozide enthalten.

Das erfindungsgemäße Polymerisat bzw. die Dispersion benötigt nicht den Zusatz von weichmachenden Harzen (Tackifiern) von Weichmachern und auch nicht den Zusatz von Vernetzern, sonstigen Reaktivkomponenten oder Mischungskomponenten um die gewünschten Eigenschaften bei der Verwendung als Klebstoff zu erreichen.

Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff wird die erfindungsgemäße Dispersion auf die großflächigen Substrate vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 7 g/m² z. B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen.

Nach kurzer Zeit zur Ablüftung der Dispersionswasser (vorzugsweise nach 1 bis 60 Sekunden) kann die das beschichtete Substrat dann mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur z. B. 20 bis 200, vorzugsweise 20 bis 70°C und der Druck z. B. 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 N/m² betragen kann.

Als Substrate eignen sich z. B. Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen, orientiertem Polypropylen, Polyamid, Polyethylenterephthalat, Polyacetat, Zellglas, mit Metall (z. B. Aluminium beschichtete (bedampfte) Polymerfolien (kurz: metallisierte Folien) oder auch Papier, Karton oder Metallfolien, insbesondere aus Aluminium. Die genannten Folien können auch z. B. mit Druckfarben bedruckt sein.

Das erfindungsgemäße Polymerisat bzw. die Dispersion kann als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung und bevorzugt als Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung verwendet werden.

Bei der Glanzfolienkaschierung werden Papier oder Karton mit transparenten Polymerfolien verklebt.

Bei der Verbundfolienkaschierung können die obengenannten Substrate (jedoch kein Papier oder Karton) miteinander verklebt werden. Unterschiedliche Polymerfolien können z. B. miteinander verklebt werden. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Verklebung von Polymerfolien mit Metallfolien, z. B. Aluminium, oder metallisierten Folien erzielt.

Es ist ein Vorteil der Erfindung, daß unterschiedlichste Substrate miteinander verklebt, d. h. kaschiert werden können, wobei die erfindungsgemäße Dispersion eine gute Haftung an den Substraten aufweist und eine hohe Festigkeit des verklebten Verbundes bewirkt. Insbesondere ist die Sofortfestigkeit sehr hoch, wodurch z. B. eine schnelle Weiterverarbeitung ermöglicht wird.

Beispiele

I Herstellung von Emulsionspolymerisaten

Die Herstellung erfolgte gemäß folgender allgemeinen Vorschrift:

Die Vorlage (Zusammensetzung s. Tabelle 1) wurde auf 85°C (Innentemperatur) aufgeheizt. Danach wurde Zulauf 1 und Zulauf 2 gestartet.

Zulauf 2 bestand aus 3,0 g Natriumperoxodisulfat (Initiator) in 39,9 g Wasser

Zulauf 1 enthielt die emulgierte Monomerenmischung. Die Zusammensetzung des Zulaufs 2 ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Zulauf 1 wurde in 3 h zudosiert. 20% des Zulauf 2 wurde in 10 min, der Rest in 2 h 50 min (Fahrweise 1) oder in 3 h 20 min (Fahrweise 2) zugegeben. Nach Ende der Zulaufe wurde bei 85°C eine halbe Stunde auspolymerisiert.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Emulsionspolymerisate 1 bis 13 ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1:

Zusammensetzung der Vorlage und des Zulauf 1

Vorlage			Zulauf 1									
	H ₂ O [g]	Styrolsaat 10% in Wasser [g]	Styrolsaat 33% in Wasser [g]	H ₂ O [g]	NLS 15% in Wasser [g]	IRA 60% in Wasser [g]	DOW 45% in Wasser [g]	Ar. 15% in Wasser [g]	t-DMK 100% [g]	DVB 100% [g]	Monomere 100% [g]	Fahrweise
1	312	5		450	13,3	6,7	14,4		2	1	1000	1
2	312	5		449,2	13,3	6,7	14,4		2		1000	1
3	312	5		448,2	13,3	6,7	14,4		2,5		1000	1
4	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
5	317,5	5		447,8	13,3	6,7	14,4		2		1000	1
6	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
7	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
8	317,5	5		418,6		6,7	14,4	53,3	1,8		1000	1
9	317,5	5		447,4	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
10	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4		1,8		1000	1
11	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4		0,22		1000	1
12	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4		0,22		1000	1
13	317,5	5		447,7	13,3	6,7	14,4		0,22		1000	1

Abkürzungen

NLS: Natriumlaurylsulfat

Dow: Dowfax 2A1

t-DMK: t-Dodecylmercaptan

IRA: Lumiten IRA

Ar.: Arylsulfonat

DVB: Divinylbenzol

Tabelle 2:
Zusammensetzung der Emulsionspolymerisate in Gew.-%

	AS	IS	GMA	HEA	BA	MA	MMA	EHA	S
1	3				56	5	8	28	
2	3		0,5	0,5	51	10	7	28	
3	3				56		8	28	5
4	3				56		10	28	3
5	3				51			33	13
6	3				46			38	13
7	3				43			41	13
8	3				46			38	13
9	3				46	13		38	
10	3				51			33	13
11	3				51			33	13
12*	3				-			84	13
13*	3				84			-	13

Abkürzungen

AS: Acrylsäure
 IS: Ithaconsäure
 GMA: Glycidylmethacrylat
 HEA: 2-Hydroxyethylacrylat
 BA: n-Butylacrylat
 MA: Methylacrylat
 MMA: Methylmethacrylat
 EHA: Ethylhexylacrylat
 S: Styrol

* zum Vergleich

DE 196 49 383 A 1

II Anwendungstechnische Prüfungen

A) Verbundfolien

- 5 Herstellung der Verbundfolien und Bestimmung der Schälfestigkeit Die Dispersionen der Emulsionspolymerisate wurden mit einer Trockenschichtdicke von 2-3 g/m² auf verschiedene auf 50°C erwärmte Folien (Polyethylenterephthalat: PETP; Polyamid: PA; Polypropylen (corona-vorbehandelt): PP, Aluminium: Alu) gerakelt, und nach 20 Sekunden mit einer Polyethylentolie, corona-vorbehandelt (PE) kaschiert. Anschließend wurden die erhaltenen Folienverbunde 1 Tage bei Raumtemperatur und Normalklima gelagert und danach in 15 mm breite Streifen zerschnitten. Diese Streifen wurden
10 dann bei 23°C im Winkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min abgezogen. Es wurde die Schälkraft in N bei den 15 mm breiten Streifen bestimmt. Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Schälfestigkeiten in N/15 mm

Polymerisat	PETP/PE	PA/PE	PP/PE	Alu/PE	PETP/Alu	metall. PETP/PE*
1	3,1	2,4	2,3	3,3	3,5	
2	2,8	2,5	2,2	3,2	3,3	3,3
3	2,7	3,0	2,8	4,5	4,0	3,2
4	3,8	3,7	3,0	4,5	5,1	3,1
5	3,1	3,0	2,4	4,7	4,0	2,9
6	2,3	3,2	2,4	3,0	3,4	2,5
7	2,8	3,0	2,7	3,7	3,7	2,3
8	2,9	3,0	2,5	3,8	3,3	3,0
9	3,2	3,2	2,3	3,8	3,0	2,7
10	2,5	2,6	2,0	3,7	2,2	1,4
11	2,9	3,3	2,7	3,8	3,6	3,1
12	0,5	0,6	0,7	1,3	1,3	0,6
13	2,2	2,5	2,1	3,1	3,8	1,8

* mit Metall bedampfte PETP-Folie

Bestimmung der Sofortfestigkeit

- Als Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist auch eine hohe Sofortfestigkeit der hergestellten Verbunde zu sehen. Diese hohe Sofortfestigkeit (Schälfestigkeit, gemessen unmittelbar nach der Herstellung des Verbundes) bietet den Vorteil, daß der Folienverbund rasch weiterverarbeitet werden kann. Diese Weiterverarbeitung kann die Herstellung eines Tripelverbundes ausgehend vom Zweifachverbund sein oder die weitere Konfektionierung des Verbundes (Schneiden, Stanzen, Falten, Siegeln). Als Vergleichsbeispiel ist ein 2K-System angeführt, wobei es sich um eine Acrylpolymerdispersion (Acronal® DS 3480) handelt, welche einen Isocyanatvernetzer enthält.

Sofortfestigkeit

Polymerisat	PETP/PE	PA/PE	PP/PE	ALU/PE	PETP/ALU
3	1,5	2,0	2,0	3,0	2,4
Acronal DS 3480 X	0,2	0,4	0,3	1,4	0,7

B) Glanzfolien

Herstellung von Polymerisatdispersionen 14 und 15

Polymerisat 14

Vorlage:

DE 196 49 383 A 1

	312,0 g Wasser		
0,05 %	5,0 g Styrolsaat	10,0 %ig	
Zulauf 1:			5
	449,5 g Wasser		
0,20 %	13,3 g Steinapol NLS	15,0 %ig	
0,40 %	8,0 g Lumiten IRA	50,0 %ig	10
0,65 %	14,4 g Dowfax 2A1	45,0 %ig	
0,10 %	4,0 g NaOH	25,0 %ig	
3,00 %	30,0 g Acrylsäure	100,0 %ig	
56,00 %	560,0 g n-Butylacrylat	100,0 %ig	15
5,00 %	50,0 g Styrol	100,0 %ig	
8,00 %	80,0 g Methylmethacrylat	100,0 %ig	
28,00 %	280,0 g 2-Ethylhexylacrylat	100,0 %ig	20
Zulauf 2:			
0,30 %	3,0 g Natriumperoxodisulfat	100,0 %ig	
	39,9 g Wasser		25
Fahrweise:			
Vorlage auf 85°C aufheizen			
Bei 85°C Zulaufe gleichzeitig starten			30
Zulaufzeit:			
Zulauf 1 in 3 h			
Zulauf 2 : 20% in 10 min, Rest in 2 h 50 min			
Nach Zulauf-Ende 0,5 h bei 85°C Innentemp. auspolym. mit NaOH auf pH = 7-8 stellen.			
	Polymerisat 15		35
Vorlage:			
	312,0 g Wasser		
0,05 %	5,0 g Styrolsaat	10,0 %ig	40
Zulauf 1:			
	451,6 g Wasser		
0,20 %	13,3 g Steinapol NLS	15,0 %ig	45
0,40 %	8,0 g Lumiten IRA	50,0 %ig	
0,65 %	14,4 g Dowfax 2A1	45,0 %ig	
3,00 %	30,0 g Acrylsäure	100,0 %ig	50
56,00 %	560,0 g n-Butylacrylat	100,0 %ig	
5,00 %	50,0 g Styrol	100,0 %ig	
8,00 %	80,0 g Methylmethacrylat	100,0 %ig	
28,00 %	280,0 g 2-Ethylhexylacrylat	100,0 %ig	55
Zulauf 2:			
0,30 %	3,0 g Natriumperoxodisulfat	100,0 %ig	
	39,9 g Wasser		60
Fahrweise:			
Vorlage auf 85°C aufheizen			
Bei 85°C Zulaufe gleichzeitig starten			65
Zulaufzeit:			
Zulauf 1 in 3 h			
Zulauf 2 : 20% in 10 min, Rest in 2 h 50 min			
Nach Zulauf-Ende 0,5 h bei 85°C Innentemp. auspolym. mit NaOH auf pH = 7-8 stellen.			

Glanzfolienkaschierung mit Karton und Polypropylen (Corona-vorbehandelt)

Die vorbehandelte Seite der Polypropylenfolie wurde mit Klebstoff beschichtet. Nach dem Trocknen mit Kaltluft wurde der Karton aufgelegt und mit einer Laborkaschierrolle angerollt. Die zugeschnittenen Kaschierungen wurden in der Rollenpresse gepreßt.

Die Haftung wurde durch Abziehen der Folie vom Karton im Winkel von ca. 180 Grad geprüft.

Auswertung:

1 = Vollflächiger Papier- oder Farbausriß

2 = Teilweiser Papier- oder Farbausriß

3 = Gute Haftung mit Adhäsionsbruch Karton oder Folie (AK, AF)

4 = Schwache Haftung mit AK oder AF

5 = Keine Haftung auf Karton oder Folie

Zur Bestimmung der Nutstandfestigkeit wurden die kaschierten Proben 24 Stunden nach der obigen Herstellung genutzt.

Beurteilung der Nutzung:

1 = Nut ist vollständig in Ordnung

2 = Nut ist nur an vereinzelten Stellen leicht geöffnet

3 = Nut ist an einzelnen Stellen deutlich geöffnet

4 = Nut ist vollständig offen

Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Poly- merisiert	Haftung			Nutzung		
	nach 1 Tag	nach 1 Woche	nach 6 Wochen	nach 1 Tag	nach 1 Woche	nach 6 Wochen
14	3	2-3	2-3	1	1	1
15	2	2	2	1	1	1

Patentansprüche

1. Polymerisat aufgebaut aus

5 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens einem C₂-C₄-Alkylacrylat und mindestens einem C₆ bis C₁₂ Alkylacrylat (Monomere a),

5 bis 30 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 0°C, welche, abgesehen von der ethylenisch ungesättigten Gruppe, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten (Monomere

b)

0 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens einer Säure- oder Säureanhydridgruppe (Monomere c) und

0 bis 60 Gew.-% weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere d),

wobei die Gewichtsangaben auf das Polymerisat bezogen sind.

2. Polymerisat gemäß Anspruch 1, wobei Monomere a) aus 10 bis 90 Gew.-% C₂-C₄-Alkylacrylaten und 90 bis 10 Gew.-% C₆-C₁₂ Alkylacrylaten bestehen.

3. Polymerisat gemäß Anspruch 1 oder 2, aufgebaut aus

65 bis 95 Gew.-% Monomere a)

5 bis 25 Gew.-% Monomere b)

0 bis 10 Gew.-% Monomere c)

0 bis 10 Gew.-% Monomere d).

4. Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, aufgebaut aus

65 bis 92,5 Gew.-% Monomere a)

5 bis 25 Gew.-% Monomere b)

2,5 bis 10 Gew.-% Monomere c)

0 bis 10 Gew.-% Monomere d).

5. Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, welches durch Emulsionspolymerisation der Monomeren in Gegenwart von 0,05 bis 0,8 Gew.-Teilen eines Reglers, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Mo-

DE 196 49 383 A 1

nomeren, hergestellt wird.

6. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder der wäßrigen Dispersionen dieser Polymerisate als Klebstoffe.

7. Verwendung der Polymerisate bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 6 als Klebstoffe zur Herstellung von Laminaten.

8. Laminat, erhältlich durch Verwendung der Polymerisate bzw. ihrer wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 6.

9. Verfahren zur Herstellung von verklebten Verbunden bzw. Laminaten dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion eines Polymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf mindestens eine der zu verklebenden Substratoberflächen aufgetragen wird und die Substrate nach Entfernung des Wassers miteinander verklebt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -